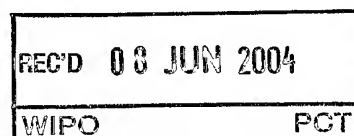


RO/KR 25.05.2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.



출원 번호 : 10-2004-0022434
Application Number

출원 년 월 일 : 2004년 03월 31일
Date of Application MAR 31, 2004

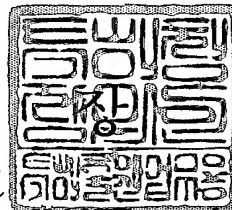
출원인 : 주식회사 엘지생활건강
Applicant(s) LG HOUSEHOLD & HEALTH CARE LTD.



2004 년 05 월 25 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2004.03.31
【발명의 명칭】	에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법
【발명의 영문명칭】	The process for preparing ester compounds as bleach activators
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지생활건강
【출원인코드】	1-2001-013334-8
【대리인】	
【성명】	이광복
【대리인코드】	9-2000-000137-3
【포괄위임등록번호】	2001-027361-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이창우
【성명의 영문표기】	LEE, Chang Woo
【주민등록번호】	620504-1046117
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 104동 504호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조완구
【성명의 영문표기】	CHO, Wan-Goo
【주민등록번호】	540825-1474419
【우편번호】	305-761
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 211동 1401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	현진영
【성명의 영문표기】	HYUN, Jin-Young
【주민등록번호】	710817-1143611

【우편번호】 302-757
【주소】 대전광역시 서구 월평3동 전원아파트 101동 110호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 오경희
【성명의 영문표기】 OH,Kyung Hee
【주민등록번호】 770725-2121624
【우편번호】 305-340
【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 LG사택 1동 107호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이광복 (인)
【수수료】
【기본출원료】 14 면 38,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 6 항 301,000 원
【합계】 339,000 원

【요약서】

【요약】

본 발명은 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법에 관한 것으로서, (A) 지방산 모노에스터를 준비하는 단계; (B) 상기 지방산 모노에스터를 염기 존재하에서 포스젠, 디-포스젠 및 트리-포스젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나와 반응시켜 클로로포메이트를 제조하는 단계; 및 (C) 상기 클로로포메이트를 용매하에서 하이드록시벤젠, 하이드록시벤젠 유도체 또는 그의 염과 반응시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 제조방법에 따르면, 에스테르계 표백활성화제 화합물을 간단하고 경제적인 방법으로 제조할 수 있다.

【색인어】

지방산 모노에스터, 클로로포메이트, 하이드록시벤젠, 에스테르계 표백활성화제

【명세서】

【발명의 명칭】

에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법{The process for preparing ester compounds as bleach activators}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 과붕산나트륨 사수화물, 과붕산나트륨 일수화물, 과탄산나트륨, 우레아과옥소수화물, 과산화나트륨 등의 무기과산화물을 사용하는 세탁방법이 이용되면서, 과일즙, 커피, 포도주, 풀물(즙) 등의 표백 가능한 오염을 보다 쉽게 제거할 수 있게 되었다. 그러나, 과붕산나트륨은 80℃ 이상에서, 과탄산나트륨은 60℃ 이상에서 효과적으로 표백 성능을 나타내게 되므로, 여름철에는 섭씨 20 내지 25℃, 심지어 겨울철에는 섭씨 5℃정도의 찬물에서 세탁을 행하는 조건에서는 표백효과를 얻기 매우 힘들다. 따라서 저온의 물에서도 무기과산화물이 양호한 표백력을 나타낼 수 있도록 표백활성화제가 도입되었다.
- <3> 일반적인 표백활성화제로는 테트라아세틸에틸렌디아민(Tetra Acetyl Ethylene Diamine)이 가장 보편적으로 사용되고 있으나, 피지 등의 기름성 얼룩 제거에는 한계가 있다. 또한, 미국특허 제4,412,934호, 제4,483,778호, 제4,606,838호, 제4,671,891호 등에는 표백활성화제로 아실화합물을 이용한 표백제에 대하여 개시하고 있으나, 비교적 많은 양을 사용해야 하므로 경제성에 저하되는 문제점이 있다. 또한, 미국특허 제4,686,061호, 제5,043,089호와 유럽특허

제0210674호 등에는 카보네이트 유도체계 표백활성화제가 기술되어 있으나, 이는 세탁수 내에서 분자구조가 바뀌면서 표백제 냄새(bleach odor)를 발생시키는 문제점이 있다. 또한, 미국특허 제4,179,390호, 제4,259,201호, 제5,098,598호, 제5,520,844호, 제5,575,947호 등에는 다수의 유기 퍼옥시카복실산이 세제용 표백제로 기술되어 있으나, 이 표백활성화제는 열에 대한 불안정성으로 인하여 자체의 활성산소를 상실하는 경향이 있다. 이를 해결하기 위해 유기 퍼옥시카복실산을 코팅 및 과립화하는 기술(유럽특허 제396,341호, 제256,443호 등 참조)이 도입되었으나, 이러한 방법은 경제성이 떨어질 뿐만 아니라, 저온 수용해성을 저하시키므로 표백활성화제가 의류에 잔류하는 현상이 일어나는 단점이 있다.

<4> 상기와 같은 이유로, 무기과산화물과 함께 세탁수 중에서만 표백활성 퍼옥시카복실산을 방출하며, 특히 저온에서도 퍼옥시카복실산을 방출할 수 있고 저장안정성이 있어 장기간 보관이 용이하며, 친수성 오염뿐만 아니라 소수성 오염에 대한 표백력이 탁월하며 표백제 냄새가 거의 발생하지 않는 에스테르계 표백활성화제가 선호된다.

<5> 미국특허 제5,705,091호에는 이러한 에스테르계 표백활성화제 화합물을 개시하고 있다. 그러나, 상기 문헌에 개시된 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법을 살펴보면, 1) 포스젠을 첨가하여 반응시킬 때 아르곤가스를 이용하며, 반응온도를 약 -78°C 정도의 저온으로 조절해야 하고, 2) 하이드록시벤젠, 하이드록시벤젠 유도체 또는 그의 염을 첨가하여 반응시킬 때 메틸시아나이드(CH_3CN) 등의 유기용매 하에서 수행하는 등 제조공정이 매우 복잡할 뿐만 아니라 수율도 낮다(약 50%)는 단점이 있다.

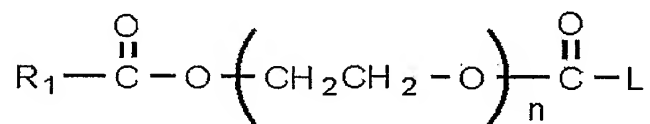
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <6> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 표백활성화제로서 많은 장점을 지닌 에스테르계 화합물을 간단하면서도 경제적으로 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

【발명의 구성】

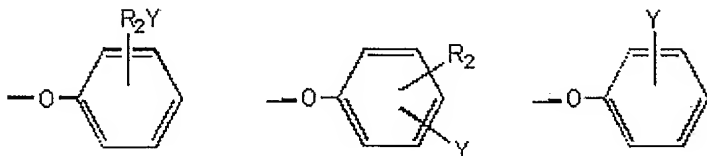
- <7> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (A) 지방산 모노에스터를 준비하는 단계; (B) 상기 지방산 모노에스터를 염기 존재하에서 포스겐, 디-포스겐 및 트리-포스겐으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나와 반응시켜 클로로포메이트를 제조하는 단계; 및 (C) 상기 클로로포메이트를 용매하에서 하이드록시벤젠, 하이드록시벤젠 유도체 또는 그의 염과 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는 에스테르계 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

<8> 【화학식 1】



- <9> 상기 화학식 1에서, R_1 은 탄소수가 1 내지 19인 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알케닐기이거나 이들이 2종 이상 혼합된 혼합물이고, n 은 1 내지 10의 정수이고, L 은 다음과 같은 구조의 이탈기 중 하나이다.

<10>



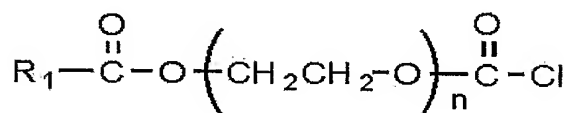
- <11> 전술한 이탈기에 있어서, R_2 는 탄소수가 1 내지 20인 알킬 또는 알케닐이고, Y는 수소, 염소, 브롬, SO_3M , CO_2M 또는 OSO_3M 으로서, M은 수소, 알칼리금속이온, 암모늄이온, 또는 등가의 알칼리토금속이온이다.
- <12> 본 발명에 따른 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법에 있어서, (B)단계의 클로로포메이트 제조단계는 염기 존재하에서 이루어지는데, 염기로는 무기염 또는 유기염 모두 사용가능하며, 구체적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 트리에틸아민, N,N-디이소프로필에틸아민 등을 들 수 있다. (B)단계의 반응온도는 10 내지 40℃로 유지하는 것이 바람직하다.
- <13> 또한, 본 발명에 따른 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법에 있어서, (C)단계의 용매로는 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- <14> 이하, 본 발명의 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다.
- <15> 먼저, 하기 화학식 2로 표시되는 지방산 모노에스터 화합물을 준비한다.
- <16> 【화학식 2】
- $$R_1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\left(CH_2CH_2-O\right)_n-H$$
- <17> 상기 화학식 2에서, R_1 은 탄소수가 1 내지 19인 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알케닐기이거나 이들이 2종 이상 혼합된 혼합물이고, n은 1 내지 10의 정수이다.
- <18> 상기 화학식 2의 화합물은 지방산과 에틸렌글리콜 또는 에틸렌옥사이드를 에스테르화 반응시켜 얻을 수 있다. 보다 구체적으로 설명하면, 지방산에 과량의 에틸렌글리콜 또는 에틸렌옥사이드를 첨가하고 상압에서 가온하며 산촉매 하에서 반응시킨 후, 생성되는 물을 제거하며

에스테르화 반응을 진행시킨다. 에틸렌글리콜 또는 에틸렌옥사이드의 바람직한 첨가량은 지방산의 1.0 내지 10.0 당량이고, 산촉매로는 p-톨루엔설폰산, 황산, 염산 등을 0.0 내지 0.5 중량% 사용할 수 있다. 반응온도는 60 내지 150℃, 반응시간은 2시간 내지 10시간으로 하는 것이 바람직하다.

<19> 이 외에, 상기 화학식 2의 화합물은 미국특허 제5,705,091호에 개시된 바와 같이 알카노일 클로라이드 화합물 등을 에틸렌글리콜 또는 에틸렌옥사이드와 반응시켜 얻을 수 있으며, 공지의 다른 지방산 모노에스터를 제조하는 방법도 사용 가능함은 물론이다.

<20> 이어서, 준비한 지방산 모노에스터를 염기 존재하에서 포스젠, 디-포스젠 또는 트리-포스젠과 반응시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 클로로포메이트를 제조한다.

<21> 【화학식 3】



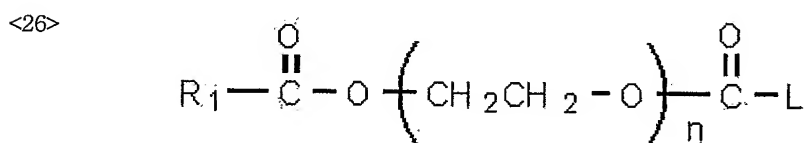
<22> 상기 화학식 3에서, R₁은 탄소수가 1 내지 19인 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알케닐기이거나 이들이 2종 이상 혼합된 혼합물이고, n은 1 내지 10의 정수이다.

<23> 전술한 클로로포메이트 제조단계를 좀 더 상술하면 다음과 같다. 반응기에 유기용매와 준비한 지방산 모노에스터 및 적당한 염기를 넣은 다음, 포스젠, di-포스젠 또는 Tri-포스젠을 예를 들어, -10 내지 10℃에서 서서히 첨가한다. 지방산 모노에스터는 포스젠 화합물의 1.0 내지 4.0 당량 첨가하는 것이 적당하다. 한편, 염기로는 무기염기 또는 유기염기 모두 사용가능하며, 구체적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 트리에틸아민, N,N-디이소프로필에틸아민 등을 들 수 있다. 이어서, 적정한 온도에서 교반하며 반응을 진행시킨 다음, 물을 이용하여 유기층을 분리한다. 바람직한 반응온도는 10 내지 40℃이다. 그런 다음, 마그네슘설페이

트 무수물 등의 수분제거제를 사용하여 수분을 제거하고 유기용매를 감압증류하여 클로로포메이트를 제조한다.

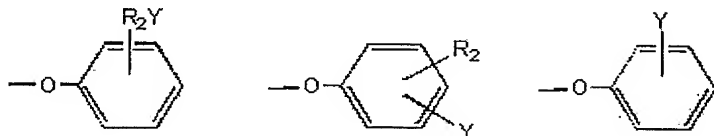
<24> 마지막으로, 전술한 방법으로 제조한 클로로포메이트를 하이드록시벤젠, 하이드록시벤젠 유도체 또는 그의 염과 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 에스테르계 표백활성화제 화합물을 제조한다.

<25> <화학식 1>



<27> 상기 화학식 1에서, R_1 은 탄소수가 1 내지 19인 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알케닐기이거나 이들이 2종 이상 혼합된 혼합물이고, n 은 1 내지 10의 정수이고, L 은 하기 화학식 4로 표시되는 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

<28> 【화학식 4】



<29> 상기 화학식 4에서, R_2 는 탄소수가 1 내지 20인 알킬 또는 알케닐이고, Y 는 수소, 염소, 브롬, SO_3M , CO_2M 또는 OSO_3M 으로서, M 은 수소, 알칼리금속이온, 암모늄이온, 또는 등가의 알칼리토금속이온이다.

<30> 클로로포메이트로부터 상기 화학식 1로 표시되는 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법을 좀 더 상술하면 다음과 같다. 클로로포메이트와 하이드록시벤젠, 하이드록시벤젠 유도체 또는 그의 염을 적당한 용매 하에 가온하며 반응시킨 후, 실온으로 냉각한다. 용매로는

물을 사용하는 것이 바람직한데, 물의 투입량은 반응 용이성 및 반응물의 여과 용이성을 고려할 때, 반응계인 클로로포메이트, 물 및 하이드록시벤젠, 하이드록시벤젠 유도체 또는 그의 염의 총 중량을 기준으로 10 내지 60중량%인 것이 바람직하다. 용매로서 물을 사용하는 경우 적절한 반응온도 및 반응시간은 각각 20 내지 100℃ 및 0.1 내지 5시간이다. 생성된 침전물은 여과하거나 분무하여 용매를 제거한 다음, 건조과정을 거쳐 최종적인 에스테르계 표백활성화제 화합물을 얻는다.

<31> 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어져서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

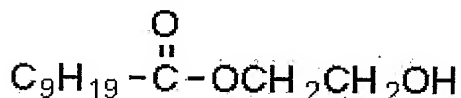
<32> 실시예

<33> (A) 2-하이드록시에틸 데카노에이트의 제조

<34> 교반기, 온도계, 콘덴서(condenser), 증류장치가 설치된 4구 플라스크에 데카노익산 172g(1.0 mol)과 과량의 에틸렌글리콜 186g(3.0 mol)을 투입하고, 촉매로 p-톨루엔설폰산 0.4g을 사용하여 상압에서 90℃로 2시간 반응시킨 후, 압력을 30torr로 하여 반응 중 생성되는 물을 제거하면서 2시간 동안 에스테르화하였다. 반응이 끝난 후 반응물의 분석은 A.O.C.S. 분석법(Official Method Te 2a-64, 1987)으로 산가를 측정하였다. 지방산의 함량은 1.0% 이하이었다. 얻어진 반응물에

증류수 100g을 투입하고 10분간 교반한 후 층분리된 아래층을 제거하고, 다시 여기에 증류수 150g을 가하여 20분간 교반한 후 층분리된 아래층을 다시 제거하였다. 함유된 수분을 제거하기 위하여 75℃에서 30torr의 압력으로 20분간 처리하여 하기 화학식 5로 표시되는 지방산 모노에스터를 제조하였다.

<35> 【화학식 5】

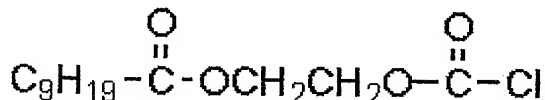


<36> 반응물중의 지방산 모노에스터의 함량은 93%이상이었으며, 지방산은 1%이하, 수분 함량은 0.5% 이하이었으며, 디에스터의 함량은 5% 이하이었다. 이를 클로로포메이트를 제조하는 다음 반응에 그대로 사용하였다.

<37> (B) 2-클로로카보닐 옥시에틸 데카노에이트의 제조

<38> 전술한 방법으로 합성한 화학식 5의 화합물(2-하이드록시에틸 데카노에이트) 33g과 디포스젠 17.16g을 0 내지 4℃에서 메틸렌클로라이드 50mL에 첨가하여 녹인 다음, 아민 존재 하에서 실온에서 2시간동안 반응시켰다. 이어서, 물을 이용하여 유기층을 분리한 다음, 마그네슘 설페이트 무수물을 이용하여 수분을 제거하였다. 그런 다음, 감압증류하여 용매를 제거하고 건조시켜 하기 화학식 6으로 표시되는 갈색 액체의 화합물 41.7g을 얻었다.

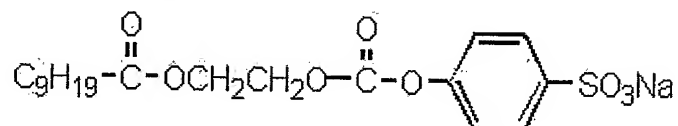
<39> 【화학식 6】



<40> (C) 데카노일옥시에톡시카보닐옥시벤젠설포네이트)의 제조

- <41> NaOH 10.55g과 4-하이드록시벤젠설포산 소듐염 이수화물 61.24g을 0 내지 30℃에서 물 120mL에 잘 용해시킨 후, 화학식 6의 화합물(2-클로로로카보닐 옥시에틸 데카노에이트) 73.45g을 첨가하고 60℃에서 2시간 교반하였다. 이어서, 실온으로 냉각한 뒤 여과하여 용매와 소금을 제거한 다음 건조시켜 화학식 7로 표시되는 109.43g의 흰색 고체 결과물을 얻었다.

<42> 【화학식 7】



【발명의 효과】

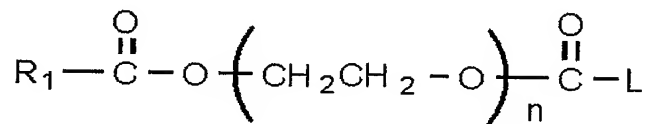
- <43> 이와 같이, 본 발명의 제조방법은 간단하고 경제적이므로, 표백활성화제로서 많은 장점을 지닌 화학식 1의 에스테르계 표백활성화제 화합물 제조에 유용하게 적용될 수 있다.

【특허청구범위】

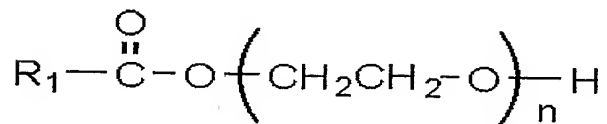
【청구항 1】

(A) 하기 화학식 2로 표시되는 지방산 모노에스터를 준비하는 단계; 및 (B) 상기 지방산 모노에스터를 염기 존재하에서 포스젠, 디-포스젠 및 트리-포스젠으로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나와 반응시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 클로로포메이트를 제조하는 단계; 및 (C) 상기 클로로포메이트를 용매하에서 하이드록시벤젠, 하이드록시벤젠 유도체 또는 그의 염과 반응시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법.

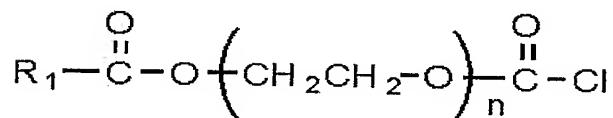
<화학식 1>



<화학식 2>

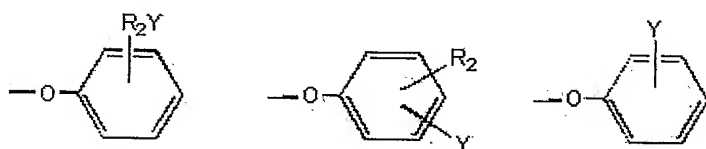


<화학식 3>



상기 화학식 1, 2 및 3에서 R_1 은 탄소수가 1 내지 19인 직쇄상 또는 분지상의 알킬기 또는 알케닐기이거나 이들이 2종 이상 혼합된 혼합물이고, n 은 1 내지 10의 정수이고, L 은 하기 화학식 4로 표시되는 군으로부터 선택된 어느 하나임.

<화학식 4>



상기 화학식 4에서, R_2 는 탄소수가 1 내지 20인 알킬 또는 알케닐이고, Y 는 수소, 염소, 브롬, SO_3M , CO_2M 및 OSO_3M 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나로서, M 은 수소, 알칼리 금속이온, 암모늄이온 및 등가의 알칼리토금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 (A)단계의 지방산 모노에스터는 지방산과 에틸렌글리콜 또는 에틸렌옥사이드를 반응시켜 준비하는 것을 특징으로 하는 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 (B)단계의 반응온도를 10 내지 40℃로 유지하는 것을 특징으로 하는 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 (C)단계의 용매로서 물을 사용하는 것을 특징으로 하는 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 물의 투입량은 클로로포메이트, 물 및 하이드록시벤젠, 하이드록시벤젠 유도체 또는 그의 염의 총 중량을 기준으로 10 내지 60중량%인 것을 특징으로 하는 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법.

【청구항 6】

제4항에 있어서, 상기 (C)단계의 반응온도 및 반응시간은 각각 20 내지 100℃ 및 0.1 내지 5시간인 것을 특징으로 하는 에스테르계 표백활성화제 화합물의 제조방법.